

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-120109

(43)Date of publication of application : 21.04.1992

(51)Int.Cl.

C08F214/06
// C08F218/12
(C08F214/06
C08F218/12)

(21)Application number : 02-237085

(71)Applicant : TOKUYAMA SODA CO LTD

(22)Date of filing : 10.09.1990

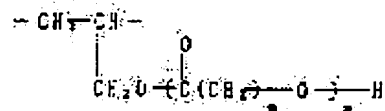
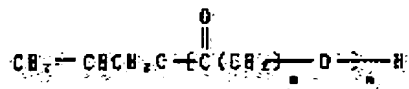
(72)Inventor : TAKADA KUNIAKI
SHIMADA KAZUNORI
TSUBOI KATSUFUMI
ARITA MASATOSHI

(54) VINYL CHLORIDE-BASED COPOLYMER AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject copolymer useful for a pipe fitting, an OA instrument housing and a film, etc., having excellent fluidity in processing, softening temperature, impact strength, heat resistance, flexibility and transparency by copolymerizing a specific allyl ester and vinyl chloride.

CONSTITUTION: An allyl ester expressed by formula I (m is 2, 4 or 5; n is 1-500) is copolymerized with vinyl chloride preferably in a molar ratio of 0.01:99.99-50:50 to afford the aimed copolymer containing 0.01-50mol% monomer unit expressed by formula II and 50-99.99mol% monomer unit derived from vinyl chloride.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-120109

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)4月21日

C 08 F 214/06
// C 08 F 218/12
(C 08 F 214/06
218:12)

MKD
MLK

7602-4 J
6904-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 塩化ビニル系共重合体及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-237085

⑰ 出 願 平2(1990)9月10日

| | | | | |
|---------|----------|-----|---------------|-----------|
| ⑱ 発 明 者 | 高 田 | 邦 章 | 山口県徳山市御影町1番1号 | 徳山曹達株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 島 田 | 一 紀 | 山口県徳山市御影町1番1号 | 徳山曹達株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 坪 井 | 克 文 | 山口県徳山市御影町1番1号 | 徳山曹達株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 有 田 | 政 利 | 山口県徳山市御影町1番1号 | 徳山曹達株式会社内 |
| ⑰ 出 願 人 | 徳山曹達株式会社 | | 山口県徳山市御影町1番1号 | |

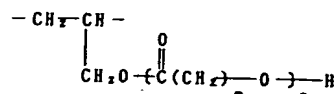
明 細 書

1. 発明の名称 塩化ビニル系共重合体及びその製造方法

で示されるアリルエステルと塩化ビニルとを共重合させることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の塩化ビニル系共重合体の製造方法。

2. 特許請求の範囲

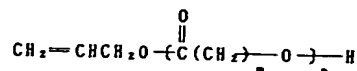
(1) 一般式



〔但し、mは2、4又は5であり、nは1～500の整数である。〕

で示される単量体単位0.01～50モル%と、塩化ビニルに基づく単量体単位50～99.99モル%を含んでなる塩化ビニル系共重合体。

(2) 一般式



〔但し、mは2、4又は5であり、nは1～500の整数である。〕

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、加工性に優れた塩化ビニル系共重合体及びその製造方法に関するものである。

(従来技術及び発明が解決しようとする課題)

塩化ビニル樹脂は、その優れた物性によって広く使用されているが、成形加工時に加工温度を高くすると塩化水素を発生して塩化ビニル樹脂が分解する可能性がある。このため、塩化ビニル樹脂はポリオレフィンに比較して成形加工が困難な樹脂といわれている。このため、塩化ビニル樹脂の成形加工性を改良する試みが種々行なわれている。

塩化ビニル樹脂の成形加工性を改良する手段として以下の方法が知られている。塩化ビニル樹脂の重合度を下げることにより良好な成形加工性が得られるが、熱安定性及び耐衝撃性が低下するという欠点を有する。また、塩化ビニル樹脂に、低分子量のメタクリル酸エステル-スチレン共重合体あるいはアクリロニトリル-スチレン共重合体等の改質樹脂をブレンドすることにより成形加工

性を向上させる方法も知られている。しかし、成形加工性を良くするためには多くの改質剤を必要とする。また、この方法は、長期間の使用中に改質樹脂がブリードアウトするという欠点を有する。更に、また、塩化ビニルとエチレン、プロピレン、ブテン等の α -オレフィンを共重合することにより成形加工性を向上させる方法が知られているが、熱軟化温度も低下するという問題点を有している。

一方、塩化ビニル樹脂に高分子可塑剤を混合して可撓性を付与した組成物は、自動車、建材、電気、医療等の部品に広く使用されている。例えば、ポリ- ϵ -カプロラクトンのような高分子可塑剤を塩化ビニル樹脂ブレンドすることが知られている。しかし、単にブレンドされたポリ- ϵ -カプロラクトンはブリードアウトする上、塩化ビニル樹脂中で結晶化する傾向を示し、経時的に可撓性及び透明性が減少することが知られている。

また、特開平2-103212号公報において、塩化ビニルはポリ- ϵ -カプロラクトンのアクリル酸エステルを共重合した多孔質ポリマー樹脂も

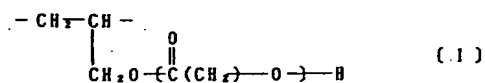
公知であるが、この樹脂は、アクリロイル基あるいはメタクリロイル基に由来するカルボニルのため塩化ビニル樹脂の熱安定性が低下するという問題がある。

従って、良好な成形加工性を有し、熱安定性、耐衝撃性、柔軟温度等の物性の低下及び添加物のブリードアウトがない塩化ビニル樹脂の開発が望まれている。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意研究を続けてきた。その結果、ポリラクトンのアリアルエステルに基づく単量体単位を特定の割合で含有する塩化ビニル系共重合体が、良好な成形加工性を有し、且つ熱安定性、耐衝撃性、柔軟温度等の物性の低下及び添加した重合体のブリードアウトがないことを見出し、本発明を完成し提案するに至った。

即ち、本発明は、一般式(1)



〔但し、 m は2、4又は5であり、 n は1～500の整数である。〕

で示される単量体単位0.01～50モル%と、塩化ビニルに基づく単量体単位50～99.99モル%を含んでなる塩化ビニル系共重合体である。

前記一般式(1)中、 n は2、4又は5であれば良いが、一般式(1)で示される単量体単位を与えるモノマーであるアリアルエステルの合成の容易さから、 m は2又は5であることが好ましい。 m が3のアリアルエステルの合成は困難である。

前記一般式(1)中、 n は1～500の整数である。 n が500を超えた場合には、アリアルエステルからなるマクロモノマーの分子量が大となるため、塩化ビニルとの共重合性が低下するという欠点を有する。

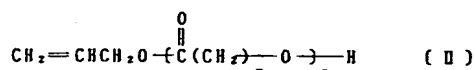
前記一般式(1)で示される単量体単位と塩化ビニルに基づく単量体単位の比率は、前者が0.01

～50モル%、後者が50～99.99モル%でなければならず、前者が0.02～25モル%、後者が75～99.98モル%であることが好ましい。前者一般式(Ⅰ)で示される単量体単位の量が少なすぎると、得られる塩化ビニル系共重合体の成形加工性が不十分であり、逆に多すぎると得られる塩化ビニル系共重合体の熱軟化温度が著しく低下するために好ましくない。

本発明の塩化ビニル系共重合体は、一般に2万～60万の数平均分子量を有する。特に、成形加工性、熱安定性、耐衝撃性等の点から、重合度は3万～20万の範囲であることが好ましい。

また、前記一般式(Ⅰ)で示される単量体単位と塩化ビニルに基づく単量体単位はランダムに配列している。

本発明の塩化ビニル系共重合体は、一般に次のような方法で好適に製造することができる。即ち、一般式(Ⅱ)



在下に、上記した前記一般式(Ⅱ)で示されるアリルエステルと塩化ビニルとのラジカル共重合が行なわれる。前記一般式(Ⅱ)で示されるアリルエステルと塩化ビニルとの共重合体比率は、前記のとおり前者が0.01～50モル%で、後者が50～99.99モル%の範囲である。

塩化ビニル及び前記一般式(Ⅱ)で示されるアリルエステル以外の重合性単量体として公知の単量体、即ち、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘブテン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等を本発明の塩化ビニル系共重合体の物性を本質的に変化させない範囲で、例えば、塩化ビニル単量体に対して0.1～5モル%の範囲で共重合することも可能である。

水媒体の量は、塩化ビニルと前記一般式(Ⅱ)で示されるアリルエステル等の単量体の混合物に対して容量比で0.5～3倍が適当である。

油溶性重合開始剤は、例えば、ラウリルパーオ

〔但し、mは2、4又は5であり、nは1～500の整数である。〕

で示されるアリルエステルと塩化ビニルとを共重合する方法である。

上記の方法で使用される一般式(Ⅱ)で示されるアリルエステルは、ポリフィリナルミニウム錯体を触媒とし、アリルアルコールの存在下にβ-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン又はε-カプロラクトンを重合させる方法、あるいは末端に水酸基を有する前記ラクトンからなるポリマーとアリルハライドとを反応させることによって得ることができる。

塩化ビニルと前記一般式(Ⅱ)で示されるアリルエステルとの共重合は、懸濁重合、溶液重合、バルク重合、乳化重合及び沈澱重合のいずれの重合方法によっても行ない得る。好適な重合方法の一つである懸濁重合について、以下、具体的に述べる。

懸濁重合では、水媒体、油溶性重合開始剤の存

キサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-メトキシエチルパーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシビバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ-4-tert-ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメトキシバレロニトリル、アセチルシクロヘキシルパーオキシスルホネート等の公知のラジカル重合開始剤であればよく、これらは、単独あるいは併用して使用される。油溶性重合開始剤の使用量は、単量体の混合物100部に対し0.001～2重量部が好ましい。

懸濁重合にさいしては、一般に分散剤が使用される。分散剤は、部分鹼化ポリ酢酸ビニル、メチ

ルセルロース、メトキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの公知の分散剤であればよく、これにさらに、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤を併用して使用してもよい。これらの分散剤および界面活性剤の合計の使用量は、単量体の混合物100部に対し0.01～3重量部が好ましい。

以上述べた重合反応基質の仕込み順は、とくに制約はないが、前記一般式(Ⅱ)のアリルエステルと塩化ビニルとが重合開始前に均一に溶け合っていることが好ましい。このためには、重合開始前の予備かくはん、重合開始剤の後添加、前記一般式(Ⅱ)のアリルエステルと塩化ビニル混合溶液の別途調製等の方法を適宜、選択すればよい。

重合温度は、油性重合開始剤が、熱的に分解する温度であればよいが、一般的に30～80℃が好適である。

更に、上記した重合反応基質の他に、メルカプ

ト系化合物、ジスルフィド系化合物、トリクロロエチレン等の塩素系化合物からなる公知の連鎖移動剤、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン等の前記一般式(Ⅱ)のアリルエステルを溶解する溶媒を添加してもよい。

重合操作や重合条件は公知の方法や条件が何ら制限なく採用される。

重合により生成した塩化ビニル系共重合体は、乾燥させた後、そのまま実用に供することが出来る。

(作用及び効果)

以上、述べてきた本発明の塩化ビニル系共重合体の効果を具体的に説明すると、まず、加工流動性に関しては、ポリ-ε-カプロラク톤のアリルエステルを0.1モル%導入した数平均分子量61,000の塩化ビニル系共重合体は、数平均分子量43,000の塩化ビニル単独重合体よりも優れている。また、ピカット軟化温度、衝撃強度、熱安定性についても数平均分子量43,000の塩化ビニル単独重合体よりも優れている。

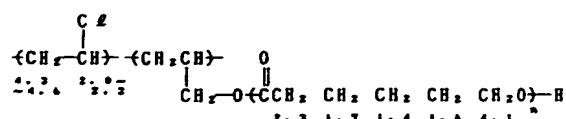
このように加工流動性が良好な原因は、現在のところ明確でないが、モノマーとしての前記一般式(Ⅱ)で示されるアリルエステルを塩化ビニルと共重合することによって、塩化ビニル系共重合体の分子間凝集力を低下させるためと考えられる。

本発明の塩化ビニル系共重合体は、加工流動性、軟化温度、衝撃強度及び熱安定性に優れている以外に、ポリラク톤を側鎖に含有するため、可撓性及び透明性にも優れており、射出成形あるいは押出成形により種々の用途に使用することが可能である。例えば、パイプの継手、OA機器ハウジング、窓枠等の硬質製品、あるいは、軟質フィルム・シート、ホース、チューブ、ガasket等の軟質製品のいずれにも使用可能である。

実施例1

容量5ℓのオートクレーブに、蒸留水2ℓ、鹼化度75%のポリ酢酸ビニル3g、tert-ブチルパーオキシネオデカネート1.0g、数平均分子量7100(前記一般式(Ⅱ)中のn=62)のポリ-

ε-カプロラク톤のアリルエステル200g及び塩化ビニル800gを仕込み、58℃、5時間重合を行なった。塩化ビニルの重合率は68%であった。生成物をろ過、乾燥することにより、均一な白色微粒子を得た。この共重合体の数平均分子量(M_n)を標準ポリスチレン換算により測定したところ、48,000であった。更にこの共重合体をテトラヒドロフランとアセトニトリルより沈澱精製した。この共重合体の一部をフィルム化し、その赤外線吸収スペクトルを測定した結果を図1に示した。それより、C-Hの伸縮振動が3,000cm⁻¹付近に、C=Oの伸縮振動が1,720cm⁻¹に、C-Cℓの伸縮振動が600～700cm⁻¹に存在することがわかった。また、¹H-核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)を測定した結果を図2に示すが以下のようなスペクトルに基づくものであることがわかった。




また、ポリ塩化ビニルと、ポリ-ε-カプロラク
トンの¹H-NMRの積分曲線よりこのポリ塩
化ビニル共重合体中にポリ-ε-カプロラク
トンのアリルエステルが13.1重量% (0.13モル%)
共重合していることがわかった。

実施例2～10

容量5ℓのオートクレーブに蒸留水2ℓ、鹼化
度75%のポリ酢酸ビニル3g、tert-ブチルパ
ーオキシネオデカノエート1g、種々の分子量の
ポリ-ε-カプロラクトンのアリルエステルと塩
化ビニルを仕込み、表1の条件下で重合を行な
った。その後、生成物をろ過・乾燥することにより
均一な白色微粒子を得た。この重合体の分子量は
実施例1と同様の方法により測定した。これらの
結果を表1に示した。

表1

| 実施例 No | ポリ-ε-カプロラク トンのアリルエステル | | 塩化ビニル | | 重合条件 | | 重合率 (%) | 一般式 (I)で示 される単位 のモル比 (モル%) | 数平均 分子量 (\bar{M}_n) | IRの特性吸収 (cm^{-1}) |
|-----------|--------------------------|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|--|-------------------------------|---|
| | 仕込量 (g) | 数平均 分子量 | 仕込量 (g) | 仕込量 (g) | 温度 (℃) | 時間 (hr) | | | | |
| 2 | 50 | 650 | 950 | 950 | 60 | 5 | 65 | 0.77 | 60,000 | 1720 cm^{-1} |
| 3 | 25 | 2,300 | 950 | 950 | - | - | 67 | 0.10 | 61,000 | C=O 結合  |
| 4 | 50 | 4,500 | 950 | 950 | 55 | - | 68 | 0.10 | 67,000 | 600-700 cm^{-1} |
| 5 | 30 | 7,100 | 950 | 950 | - | - | 64 | 0.02 | 73,000 | C-C 結合 |
| 6 | 50 | 7,100 | 950 | 950 | - | 5.5 | 67 | 0.07 | 73,000 | |
| 7 | 100 | 7,100 | 900 | 900 | - | 5.5 | 69 | 0.13 | 67,000 | |
| 8 | 300 | 7,100 | 700 | 700 | 50 | 6 | 71 | 0.50 | 35,000 | |
| 9 | 100 | 15,000 | 950 | 950 | - | 5 | 63 | 0.07 | 77,000 | |
| 10 | 100 | 31,000 | 950 | 950 | - | - | 62 | 0.03 | 82,000 | |

*1 GPCによる(標準ポリスチレン換算)

実施例11

容量5ℓのオートクレーブに蒸留水2ℓ、鹼化
度75%のポリ酢酸ビニル3g、tert-ブチルパ
ーオキシネオデカノエート1g、β-プロピオラ
クトンのアリルエステル(数平均分子量5,400、
一般式(II)中のn=74)50gと塩化ビニル
850gを仕込み、57℃で5時間重合した。塩
化ビニルの重合率は73%であった。生成物をろ
過・乾燥することにより、均一な白色微粒子と
して得た。この共重合体の数平均分子量は63,000
であった。更にこの共重合体の一部をテトラハイド
ロフランとアセトニトリルより沈澱精製した。こ
の共重合体の一部をフィルム化し、その赤外線吸
収スペクトルを測定した結果、C-Hの伸縮振動
が3000 cm^{-1} 付近に、C=Oの伸縮振動が1720 cm^{-1}
に、C-Cの伸縮振動が600-700 cm^{-1} に存在す
ることがわかった。またこの共重合体を元素分析
することにより、β-プロピオラクトンのアリル
エステルが5.9重量% (0.07モル%)共重合して
いることがわかった。

実施例12～22

実施例1～11で製造した塩化ビニル系共重
合体の物性評価を下記に従い実施した。結果を表2
に示した。

(1) 熱ロールによるシートの作製

塩化ビニル系共重合体100部に、ブチルス
ズマレート系安定剤(日東化成製TVS-N-
2000E)4部を加え、これを160℃の熱ロ
ールによって5分間混練し、厚さ1.1mmのロー
ルシートを作製した。

(2) (1)のロールシートを約3mm角のペレット状に
切り、高化式フローテスターを用いて、定温法
(180℃)で流動性を評価した。

(3) (1)のロールシートを4×2cm角に切り、オー
ブンを用いて、JIS-K7212に基づき、190
℃で熱安定性を評価した。

(4) (1)のロールシートを4枚重ねて、熱プレス
(180℃、200kg/cm²)で7分間プレスし
て、厚さ4mmのプレスシートを作製した。この
プレスシートからJIS-K7111に基づきシヤ

ルビー衝撃試験片を作製して耐衝撃性を評価した。

- (5) (4)で作製した厚さ4mmのプレスシートから1.5mm角の試験片を作製して、JIS-K7206に準じて測定を行い、1kg加重、0.1mm侵入時の温度で、柔軟温度を評価した。

- (6) (4)で作製した厚さ4mmのプレスシートから1mm角の試験片を作成して、ポリスチレン及びアクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(ABS)のシートではさみ、300gの荷重下に70℃で5日間放置し、移行性をテストした。ポリスチレン及びABSのシートの表面状態の変化を目視で観察し、下記の基準で評価した。

○： 全く変化なし

△： 極く僅か白濁

×： 白濁

- (7) (6)の試験に用いた試験片を3ヵ月放置後、透明性の変化を目視により観察し、下記の基準で評価した。

○： 全く変化なし

△： 透明性がいくぶん低下

×： 透明性がかなり低下

比較例1～3

容量5ℓのオートクレーブに蒸留水2ℓ、鹵化度75%のポリ酢酸ビニル3g、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート1g、ポリ-ε-カプロラクトンとハイドロキシエチルメチルメタクリレートのエステル(数平均分子量800)50gと塩化ビニル950gを仕込み60℃で5時間重合した。その後生成物をろ過・乾燥することにより均一な白色微粒子として比較例(1)の共重合体を得た。この共重合体の数平均分子量は52,000であった。

更に、通常の重合方法により、塩化ビニル単重合体(2)(数平均分子量43,000)及び同(3)(数平均分子量61,000)を合成した。

これら(1)(2)及び(3)の重合体を、実施例12～22と同様にしてロールシート及びプレスシートを作製しそれぞれの物性を測定し、こ

れらを各々比較例1～3として表2に併記した。但し、(3)の重合体の移行性及び透明性については、(3)の重合体100重量部にポリ-ε-カプロラクトン(数平均分子量7100)を20重量部混練して得たプレスシートについて実施例12～22における(6)と(7)の評価を行なった。

表 2

| 実施例 塩化ビニル系 共重合体の実施例 | 比較例 | | | | | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------------|
| | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 1 2 3 |
| 測定項目 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 1 2 3 |
| 液 せん断応力10N/cm ² の 時のせん断速度 (S ⁻¹) | 6.4 | 6.1 | 6.0 | 5.5 | 5.0 | 4.9 | 5.5 | 7.0 | 4.8 | 3.5 | 5.9 | 4.9 4.8 1.2 |
| 熱安定性 キヤオ アブソ ンによる 黒化時間 (hr) | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 5.0 | 3.5 4.5 5.0 |
| 耐衝撃性 シャルピー衝撃強度 (kg-cm/cm) | 3.4 | 3.8 | 4.5 | 3.9 | 4.5 | 5.3 | 5.1 | 6.0 | 6.3 | 6.5 | 3.8 | 3.4 2.1 3.3 |
| 柔軟温度 (℃) | 76.0 | 76.0 | 77.1 | 76.8 | 77.0 | 75.8 | 75.0 | 74.5 | 76.8 | 77.5 | 75.1 | 72.1 74.8 76.7 |
| 移行 性 ポリスチレンシート ABSシート | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ ○ |
| 透明 性 3ヵ月後 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

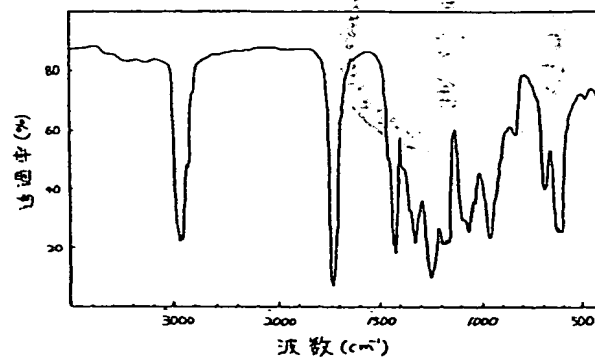
4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図はそれぞれ実施例1で得られた塩化ビニル系共重合体の赤外吸収スペクトル、 ^1H -核磁気共鳴スペクトルを示す。

特許出願人

徳山曹達株式会社

第1図



第2図

